

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 1 年 1 0 月 1 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 1 - 3 1 9 8 5 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 1 - 3 1 9 8 5 7 ]

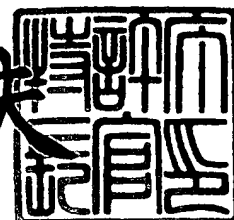
願                      人                      ソニー株式会社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年    5 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 0100756302

【提出日】 平成13年10月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/52

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 森川 慎一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 林 直輝

【発明者】

【住所又は居所】 福島県安達郡本宮町字樋ノ口 2 番地 ソニー福島株式会  
社内

【氏名】 本田 一良

【発明者】

【住所又は居所】 福島県安達郡本宮町字樋ノ口 2 番地 ソニー福島株式会  
社内

【氏名】 大矢 邦泰

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090376

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 邦夫

【電話番号】 03-3291-6251

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100095496

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐々木 榮二

【電話番号】 03-3291-6251

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007548

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9709004

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ亜鉛電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ性水溶液を用いるアルカリ亜鉛電池において、

上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、

上記ベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の細孔直径  $0.5 \mu\text{m}$  以下の累積細孔容積が  $10 \sim 60 \mu\text{l/g}$  の範囲にある

ことを特徴とするアルカリ亜鉛電池。

【請求項 2】 上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が球状である

ことを特徴とする請求項 1 に記載のアルカリ亜鉛電池。

【請求項 3】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンとを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ性水溶液を用いるアルカリ亜鉛電池において、

上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、

上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンの混合物粒子の細孔直径  $0.5 \mu\text{m}$  以下の累積細孔容積が  $10 \sim 60 \mu\text{l/g}$  の範囲にある

ことを特徴とするアルカリ亜鉛電池。

【請求項 4】 上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が球状である

ことを特徴とする請求項 3 に記載のアルカリ亜鉛電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

この発明は、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケル、またはベータ

型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを用いたアルカリ亜鉛電池に関する。詳しくは、所定の細孔直径以下の累積細孔容積が所定の範囲にある化学酸化法で得られるベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガンを用いることによって、大電力放電でも長時間作動できる重負荷放電特性および保存特性がともに優れるようにしたアルカリ亜鉛電池に係るものである。

#### 【0 0 0 2】

##### 【従来の技術】

近年、小型の携帯用電子機器、とりわけ、携帯用ゲーム機、デジタルカメラの普及は非常にめざましい。今後ますますその普及が予想され、それに伴って、電源となる電池の需要も急速に拡大すると考えられる。現在、これらの機器には単三サイズの円筒形電池が主に使用されているが、こうした電子機器は一般に作動電圧が高く、かつ大電流を必要とするため、その電源としては重負荷での放電特性に優れていなければならない。

#### 【0 0 0 3】

この要求を満たす電池の中で最も普及しているのは、二酸化マンガンを正極、亜鉛を負極に使用し、電解液に高濃度アルカリ性水溶液を使用したアルカリマンガ電池である。この電池は二酸化マンガン、亜鉛ともに安価であり、また、単位重量当たりのエネルギー密度が高いことから、小型携帯用電子機器用の電源を始め、幅広く用いられている。

#### 【0 0 0 4】

こうした小型携帯用機器での使用を鑑み、アルカリマンガ電池は更なる重負荷放電特性の向上を目指すべく、電池材料からその電池構成に至るまで、現在までに数多くの改良がなされてきた。しかしながらこの電池系は、正極活物質である二酸化マンガンの放電が均一固相反応であるために、放電によって電圧が徐々に低下し、右下がりの放電曲線を描く。このため、上述したような、高電圧、大電流を必要とする小型携帯用電子機器においては、こういったアルカリマンガ電池の放電挙動では基本的に僅かしか許容できず、機器の使用可能時間は、様々な改良がなされた現在においてもごく僅かでしかない。加えて、小型携帯用電子機器は、いずれもその市場投入初期は比較的高電圧、大電流で作動する傾向があ

り、今後そういった新規の機器にも対応可能な、より重負荷特性に優れた電池が必要不可欠である。

#### 【0 0 0 5】

このような要求を満たす電池として、ニッケル亜鉛電池が従来より提案されてきた。この電池は、正極にオキシ水酸化ニッケル、負極に亜鉛を使用したアルカリ電池であり、アルカリマンガン電池よりも作動電圧の高い、重負荷特性に優れた電池である。しかしその反面、正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルは、酸素発生が生じやすく、自己放電が大きいという問題を抱えていた。

#### 【0 0 0 6】

この問題を解決する方法としては、例えば特開平 1 0 - 2 1 4 6 2 1 号公報などにおいて、自己放電の少ない、ガンマ型オキシ水酸化ニッケル ( $\gamma$ -NiOOH) を正極活物質に使用した、インサイドアウト構造の電池が提案されている。また、比較的密度が高いベータ型オキシ水酸化ニッケル ( $\beta$ -NiOOH) を正極活物質に使用した、インサイドアウト構造の電池が提案されている。

#### 【0 0 0 7】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルは比較的密度が低いため、これを用いて構成する電池は、確かに自己放電が少なく、アルカリマンガン電池と比較して高い作動電位が得られるものの、放電容量はかなり小さくなってしまいうという難点がある。

#### 【0 0 0 8】

また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルはガンマ型オキシ水酸化ニッケルより密度が高いため、これを用いて構成する電池は、放電容量が改良されたが、重負荷放電特性および保存特性の改善が課題となっている。

#### 【0 0 0 9】

そこで、この発明は、大電力放電でも長時間作動できる重負荷放電特性に優れ、かつ保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池を提供することを目的とする。

#### 【0 0 1 0】

##### 【課題を解決するための手段】

この発明に係るアルカリ亜鉛電池は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ水溶液を用いるアルカリ亜鉛電池において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、このベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の細孔直径  $0.5 \mu\text{m}$  以下の累積細孔容積が  $10 \sim 60 \mu\text{l/g}$  の範囲にあるものである。

#### 【0011】

例えば、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子は球状である。ここで、球状とは、球状に近い状態の近いものを含む概念である。以下においても同様である。

#### 【0012】

この発明においては、正極活物質として化学酸化法で製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルが用いられる。そして、このベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の細孔直径  $0.5 \mu\text{m}$  以下の累積細孔容積が  $10 \sim 60 \mu\text{l/g}$  の範囲とされる。ベータ型オキシ水酸化ニッケルにおいて細孔直径  $0.5 \mu\text{m}$  以下の範囲の細孔容積が  $60 \mu\text{l/g}$  より大きい場合は、重負荷放電特性は優れるが、保存特性が低下する。一方、ベータ型オキシ水酸化ニッケルにおいて細孔直径  $0.5 \mu\text{m}$  以下の範囲の細孔容積が  $10 \mu\text{l/g}$  より小さい場合には、保存特性は向上するが重負荷放電特性が大幅に低下する。したがって、ベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の細孔直径  $0.5 \mu\text{m}$  以下の累積細孔容積が  $10 \sim 60 \mu\text{l/g}$  の範囲とされることにより、重負荷放電特性と保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池が得られる。なお、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）得ることが可能となる。

#### 【0013】

また、この発明に係るアルカリ亜鉛電池は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンとを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ水溶液を用いるアルカリ電池において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、このベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンの混

合物における粒子の細孔直径  $0.5\ \mu\text{m}$  以下の累積細孔容積が  $10\sim 60\ \mu\text{l/g}$  の範囲にあるものである。例えば、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子は球状である。

#### 【0014】

この発明においては、化学酸化法で製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを混合した正極活物質が使用される。そして、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンの混合物における粒子の細孔直径  $0.5\ \mu\text{m}$  以下の累積細孔容積が  $10\sim 60\ \mu\text{l/g}$  の範囲とされる。

#### 【0015】

この場合、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンの混合物において細孔直径  $0.5\ \mu\text{m}$  以下の範囲の累積細孔容積が  $60\ \mu\text{l/g}$  より大きい場合は、重負荷放電特性は優れるが、保存特性が低下する。一方、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンの混合物において細孔直径  $0.5\ \mu\text{m}$  以下の範囲の累積細孔容積が  $10\ \mu\text{l/g}$  より小さい場合には、保存特性は向上するが重負荷放電特性が大幅に低下する。したがって、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンの混合物における粒子の細孔直径  $0.5\ \mu\text{m}$  以下の累積細孔容積が  $10\sim 60\ \mu\text{l/g}$  の範囲とされることにより、重負荷放電特性と保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池が得られる。

#### 【0016】

なお、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）を得ることが可能となる。また、二酸化マンガンを使用することにより、電池のコストを削減することが可能となる。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

以下、この発明の第1の実施の形態について説明する。図1は第1の実施の形態としてアルカリ亜鉛電池1の構成を示している。このアルカリ亜鉛電池1は正極活物質に化学酸化で製作された球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルを使用したものである。



**【0018】**

このアルカリ亜鉛電池 1 は、電池缶 2 と、正極合剤 3 と、セパレータ 4 と、負極合剤 5 と、集電ピン 6 と、負極端子部材 7 とから構成されている。

**【0019】**

電池缶 2 は、例えばニッケルメッキが施された金属板をプレス加工して成形したものである。この電池缶 2 はアルカリ亜鉛電池 1 の正極端子も兼ねている。

**【0020】**

正極合剤 3 は、中空円筒状をしており、電池缶 2 の内部に配される。この正極合剤 3 は、正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケル、導電剤としての炭素粉および電解質としてのアルカリ性水溶液を混合し、中空円筒状に成型してなるものである。導電剤として用いる炭素粉には黒鉛粉が用いられる。アルカリ性水溶液には、例えば水酸化カリウム水溶液が使用されるが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどの水溶液も使用可能である。

**【0021】**

この正極合剤 3 は、以下のようにして作製される。まず、ベータ型オキシ水酸化ニッケル、黒鉛粉、水酸化カリウム水溶液を重量比で 80 : 10 : 10 の割合で秤量し、インペラーやボールミルなどの攪拌方法によって混合する。次に、混合した材料を中空円筒状に加圧成型して正極合剤 3 を得る。

**【0022】**

セパレータ 4 は、有底円筒状をしており、正極合剤 3 の内側に配される。例えば、セパレータ 4 には、吸液性、保液性がよく、耐アルカリ性の優れた合成繊維の不織布が使用される。

**【0023】**

負極合剤 5 は、ゲル状であり、セパレータ 4 の中に充填される。この負極合剤 5 は、負極活物質となる粒状亜鉛と酸化亜鉛を、ゲル化剤を用いて電解液である水酸化カリウム水溶液に均一に分散混合させたものである。

**【0024】**

負極端子部材 7 は、負極端子板 8、絶縁体のガスケット 9 および安全弁 10 とから構成されている。負極端子板 8 には、黄銅製の集電ピン 6 が溶接されている

。この負極端子部材 7 は電池缶 2 の開口部を封口する封口部材としても機能する。

#### 【0025】

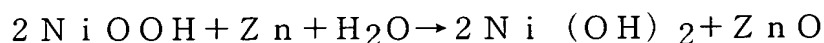
図 1 に示すアルカリ亜鉛電池 1 は、以下のようにして製作される。まず、中空円筒状に加圧成型された正極合剤 3 を、電池缶 2 に装入する。次に、有底円筒状のセパレータ 4 を正極合剤 3 の中心部に挿入し、該セパレータ 4 の中にゲル状の負極合剤 5 を充填する。最後に、電池缶 2 に負極端子部材 7 を挿入し、電池缶 2 の開口部の縁部を内部に折り曲げ、この負極端子部材 7 を固定する。電池缶 2 に負極端子部材 7 を挿入する際、負極端子板 8 に溶接された集電ピン 6 は、ゲル状の負極合剤 5 に差し込まれる。

#### 【0026】

図 1 に示すアルカリ亜鉛電池 1 において、負極の集電は、負極端子板 8 に溶接された集電ピン 6 が負極合剤 5 に差し込まれることで確保されている。また、正極の集電は、正極合剤 3 と電池缶 2 とが接続されることで確保されている。なお、電池缶 2 の外周面は、図示しない外装ラベルによって覆われており、電池缶 2 の底の凸部（図示のアルカリ亜鉛電池 1 の上部）に正極端子が位置している。

#### 【0027】

このアルカリ亜鉛電池 1 における放電反応および理論起電力は以下の通りである。



理論起電力： $E_0 = 1.74\text{V}$

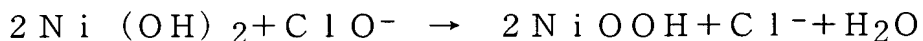
このように、放電反応によって、オキシ水酸化ニッケルと亜鉛から、水酸化ニッケルと酸化亜鉛が生成される。

#### 【0028】

ここで、本実施の形態における正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケルについてさらに説明する。

このベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを化学酸化により作製したものである。例えば、このベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを、適当な酸化剤、例えば次亜塩素酸ナトリウムと、適当なアルカリ種、例え

ば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムとを含む液相中で酸化させることで得ることができる。このときの酸化反応は、以下の通りである。



#### 【0029】

このようにベータ型オキシ水酸化ニッケルを化学酸化により作製することで、その過程において、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 等といった不純物イオンが液相中に流出して結晶内からある程度除去される。その結果、自己放電のより少ない、一次電池用の活物質に、より適したベータ型オキシ水酸化ニッケルを得ることができる。因に、オキシ水酸化ニッケルの自己放電は、その結晶中に含まれる $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 等といった不純物イオンが電池内で分解して起こると考えられている。

#### 【0030】

なお、液相中のpHにより、生成するオキシ水酸化ニッケルの結晶構造が異なる。すなわち、pHがある値以下では高密度のベータ型オキシ水酸化ニッケル（理論密度：4.68 g/cm<sup>3</sup>）が生成され、一方pHがそれより大きな値では低密度のガンマ型オキシ水酸化ニッケル（理論密度：3.79 g/cm<sup>3</sup>）が生成される。

#### 【0031】

またこの際、出発原料となる水酸化ニッケルとしては、粒子の形状が球状である、高密度水酸化ニッケルと呼ばれるものが用いられる。これにより、本実施の形態における正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が球状となる。

#### 【0032】

通常の水酸化ニッケルは非球状で、タップ（Tap）密度1.4～1.8（g/cm<sup>3</sup>）、バルク（Bulk）密度1.0～1.4（g/cm<sup>3</sup>）なのに対し、上述の高密度水酸化ニッケルと呼ばれるものは粒子が球状であり、タップ（Tap）密度2.0～2.5（g/cm<sup>3</sup>）、バルク（Bulk）密度1.4～1.8（g/cm<sup>3</sup>）と、通常品に比べ高密度である。

#### 【0033】

タップ（Tap）密度とバルク（Bulk）密度（「かさ密度」ともいう）の

測定方法は次の通りである。すなわち、対象となる粉末を特定の容器に自然落下充填し、このときの質量を  $A$  (g)、体積を  $B$  (cm<sup>3</sup>)、容器を持ち上げて容器の底を机などに 200 回軽くぶつけた (タッピング) 後の体積を  $C$  (cm<sup>3</sup>) とすると以下の式で定義される。

$$\text{バルク (Bulk) 密度} = A / B \text{ (g / cm}^3\text{)}$$

$$\text{タップ (Tap) 密度} = A / C \text{ (g / cm}^3\text{)}$$

#### 【0034】

また、本実施の形態における正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ (Tap) 密度とバルク (Bulk) 密度は次の範囲内にあることが望ましい。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ (Tap) 密度は  $2.2 \sim 2.7 \text{ g / cm}^3$  の範囲にあることが望ましい。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのバルク (Bulk) 密度は  $1.6 \sim 2.2 \text{ g / cm}^3$  の範囲にあることが望ましい。タップ密度およびバルク密度がこれらの範囲の下限值よりも小さいと、放電容量を大きくすることが困難になるからである。また、タップ密度およびバルク密度がこれらの範囲の上限値よりも大きなベータ型オキシ水酸化ニッケルは製造することが困難だからである。

#### 【0035】

図 1 に示すアルカリ亜鉛電池 1 を、2 種の試験条件で特性評価を行った。条件 1 として、電池製造直後に、 $20^\circ \text{C}$  の雰囲気中で  $1.5 \text{ W}$  の定電力放電で放電終止電圧  $1.0 \text{ V}$  に達するまでの放電時間を測定した。次に、条件 2 として、電池を  $60^\circ \text{C}$  の雰囲気中で 20 日間保存した後に  $20^\circ \text{C}$  の雰囲気に戻し、 $1.5 \text{ W}$  の定電力放電で放電終止電圧  $1.0 \text{ V}$  に達するまでの放電時間を測定した。

#### 【0036】

ここでは、以下の実施例 1 ～ 13 のアルカリ亜鉛電池 1 を検討した。

実施例 1 ～ 13 は、正極合剤 3 に使用するベータ型オキシ水酸化ニッケルに、化学酸化法により製作され、かつ粒子の形状が球状であり、粒子の細孔直径が  $0.5 \mu \text{m}$  以下の累積細孔容積を  $5 \sim 70 \mu \text{l / g}$  の範囲で変化させたものを用いて、上述したアルカリ亜鉛電池の作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

これら実施例 1 ～ 13 を上述の 2 種の試験条件で測定した結果を表 1 に示す。

【0037】

【表1】

	正極活物質	細孔直径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積 ( $\mu\text{l/g}$ )	放電時間*		自己放電率 (%)
			製作直後 (min)	$60^{\circ}\text{C}$ 20日間保存後 (min)	
実施例1	$\beta\text{-NiOOH}$	5	18	17	6
実施例2		8	29	26	10
実施例3		10	40	35	13
実施例4		15	52	41	21
実施例5		20	52	41	21
実施例6		30	52	41	21
実施例7		40	52	41	21
実施例8		50	54	41	24
実施例9		55	54	40	26
実施例10		60	54	39	28
実施例11		62	56	28	50
実施例12		65	56	20	64
実施例13		70	57	14	75

\*放電条件: 温度 $20^{\circ}\text{C}$ 、1.5W定電力、放電終止電圧1.0V

【0038】

表1の測定結果により、図2の化学酸化法により作製されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの累積細孔容積と、放電時間及び自己放電率との関係曲線が得られる。図2により、電池の放電時間が長く、かつ自己放電率が低くなるベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の細孔直径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積は、図中のAの範囲、即ち、 $10\sim 60\mu\text{l/g}$ の範囲である。オキシ水酸化ニッケル粒子の細孔直径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が $60\mu\text{l/g}$ を超える場合、重負荷放電特性は優れるが、自己放電率が大幅に増加するため、保存特性が低下する。また、 $10\mu\text{l/g}$ 未満の場合、保存特性は向上する（自己放電率が低い）が、重負荷放電特性が大幅に低下する。

【0039】

このように、正極活物質として化学酸化法で製作され、粒子の細孔直径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が $10\sim 60\mu\text{l/g}$ の範囲にあるベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いることで、重負荷放電特性と保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池を得ることができる。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を球状としたので、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）を得ることが可能となる。

## 【0040】

次に、この発明の第2の実施の形態について説明する。

図3は第2の実施の形態としてアルカリ亜鉛電池1Aの構成を示している。このアルカリ亜鉛電池1Aは、正極活物質として、化学酸化法で製作された球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルと、二酸化マンガンを使用したものである。この図3において、図1と対応する部分には、同一符号を付し、その詳細説明は省略する。

## 【0041】

このアルカリ亜鉛電池1Aは、電池缶2と、正極合剤3Aと、セパレータ4と、負極合剤5と、集電ピン6と、負極端子部材7とから構成されている。

## 【0042】

正極合剤3Aは、中空円筒状をしており、電池缶2の内部に配される。この正極合剤3Aは、正極活物質としての、化学酸化で作成され、粒子の形状が球状であるベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガン、導電剤としての炭素粉および電解質としてのアルカリ性水溶液を混合し、中空円筒状に成型してなるものである。

## 【0043】

その他の構成は、図1に示すアルカリ亜鉛電池1と同様に構成され、同様に作製される。

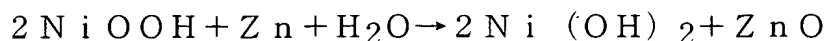
## 【0044】

図3に示すアルカリ亜鉛電池1Aにおいても、負極の集電は、負極端子板8に溶接された集電ピン6が負極合剤5に差し込まれることで確保されている。また、正極の集電は、正極合剤3Aと電池缶2とが接続されることで確保されている。

## 【0045】

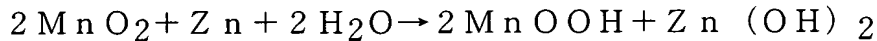
このアルカリ亜鉛電池1Aにおける放電反応および理論起電力は以下の通りである。

NiOOH-Znの放電反応:



理論起電力:  $E_0 = 1.74 \text{ V}$

$\text{MnO}_2\text{-Zn}$  の放電反応:



理論起電力:  $E_0 \div 1.5 \sim 1.65 \text{ V}$

#### 【0046】

このように、放電反応によって、オキシ水酸化ニッケルから、水酸化ニッケルが生成される。また、二酸化マンガンを、オキシ水酸化マンガンを生成される。

図3に示すアルカリ亜鉛電池1Aを、上述した2種の試験条件で特性評価を行った。

#### 【0047】

ここでは、以下の実施例14～52のアルカリ亜鉛電池1Aを検討した。

実施例14～52は、正極合剤1に粒子の細孔直径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積を $5 \sim 70 \mu\text{l/g}$ の範囲で変化させたベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガンの混合物を用いた。この混合物に使用するベータ型オキシ水酸化ニッケルに、化学酸化法により製作され、かつ粒子の形状が球状であるものを用いた。そして、実施例14～26のベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンの配合比は、正極活物質全体に対してベータ型オキシ水酸化ニッケルが質量%で50%、実施例27～39は30%、実施例40～52は10%の配合比とした。それ以外は実施例1～13と同一の仕様で上述した作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

これら実施例14～52を上述の試験条件で測定した結果を表2に示す。

#### 【0048】

【表 2】

	$\beta$ -NiOOH の配合比 (質量%)	細孔直径 $0.5\mu\text{m}$ 以下 の累積細孔容積 ( $\mu\text{l/g}$ )	放電時間*		自己放電率 (%)
			製作直後 (min)	$60^\circ\text{C}$ 20日間保存後 (min)	
実施例 14	50%	5	16	14	13
実施例 15		8	28	24	14
実施例 16		10	46	38	17
実施例 17		15	48	40	17
実施例 18		20	50	40	20
実施例 19		30	50	40	20
実施例 20		40	50	40	20
実施例 21		50	50	40	20
実施例 22		55	52	40	23
実施例 23		60	52	40	23
実施例 24		62	54	25	54
実施例 25		65	54	18	67
実施例 26		70	56	12	79
実施例 27	30%	5	14	12	14
実施例 28		8	28	24	14
実施例 29		10	42	35	17
実施例 30		15	44	36	18
実施例 31		20	46	36	22
実施例 32		30	47	36	23
実施例 33		40	47	36	23
実施例 34		50	47	36	23
実施例 35		55	47	36	23
実施例 36		60	47	36	23
実施例 37		62	48	26	46
実施例 38		65	48	22	54
実施例 39		70	49	15	69
実施例 40	10%	5	5	4.5	10
実施例 41		8	16	13	19
実施例 42		10	23	18	22
実施例 43		15	25	19	24
実施例 44		20	27	20	26
実施例 45		30	27	20	26
実施例 46		40	27	20	26
実施例 47		50	27	20	26
実施例 48		55	27	20	26
実施例 49		60	28	20	29
実施例 50		62	29	14	52
実施例 51		65	30	10	67
実施例 52		70	30	6	80

\* 放電条件: 温度  $20^\circ\text{C}$ 、1. 5W定電力、放電終止電圧 1. 0V

## 【0049】

表2の測定結果により、図4～図6のベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガンの混合物粒子の細孔直径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積と、放電時間及び自己放電率との関係曲線が得られる。図4は、正極活物質中にベータ型



オキシ水酸化ニッケルの配合比 50 質量%の時、累積細孔容積と、放電時間および自己放電率との関係を示している。図 5 は、正極活物質中にベータ型オキシ水酸化ニッケルの配合比 30 質量%の時、累積細孔容積と、放電時間および自己放電率との関係を示している。図 6 は、正極活物質中にベータ型オキシ水酸化ニッケルの配合比 10 質量%の時、累積細孔容積と、放電時間および自己放電率との関係を示している。

#### 【0050】

図 4～図 6 に示すように、電池の放電時間が長く、自己放電率が低くなるベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガンの混合物粒子の細孔直径が 0.5  $\mu\text{m}$  以下の累積細孔容積は、図中の B の範囲、即ち、10～60  $\mu\text{l/g}$  の範囲である。図 2 の正極活物質にベータ型オキシ水酸化ニッケルのみを使用する場合と同様に、粒子の細孔直径 0.5  $\mu\text{m}$  以下の累積細孔容積が 60  $\mu\text{l/g}$  を超える場合、重負荷放電特性は優れるが、自己放電率が大幅に増加するため、保存特性が低下する。また 10  $\mu\text{l/g}$  未満の場合、保存特性は向上する（自己放電率が低い）が、重負荷放電特性が大幅に低下する。

#### 【0051】

このように、化学酸化法で製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを混合した正極活物質を使用し、ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガンの混合物粒子の細孔直径が 0.5  $\mu\text{m}$  以下の累積細孔容積を 10～60  $\mu\text{l/g}$  の範囲とすることで、重負荷放電特性と保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池を得ることができる。また、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンとを混合して用いることにより、正極／負極の反応面積を減少させることなく、正極の充填容量を大きくでき、放電容量を高めることが可能となる。また、安価な二酸化マンガンを使用することにより、電池のコストを削減することが可能となる。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を球状としたので、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）を得ることが可能となる。

#### 【0052】

なお、上述の発明の実施の形態では、一次電池であるニッケル亜鉛電池につい

て説明したが、これに限定されるものではない。例えば二次電池にもこの発明を適用できる。

### 【0 0 5 3】

また、上述の実施の形態では、円筒形のニッケル亜鉛電池について説明したが、この円筒形電池に限定されるわけではなく、このほか扁平形など他の形状のニッケル亜鉛電池にもこの発明を適用できる。

### 【0 0 5 4】

#### 【発明の効果】

この発明に係るアルカリ亜鉛電池によれば、正極活物質として化学酸化法で製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルを用い、その粒子の細孔直径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積を $10\sim60\mu\text{l/g}$ の範囲とするものであり、重負荷放電特性と保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池を得ることができる。

### 【0 0 5 5】

また、この発明に係るアルカリ亜鉛電池によれば、化学酸化法で製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを混合した正極活物質を使用し、その混合物の粒子の細孔直径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積を $10\sim60\mu\text{l/g}$ の範囲とするものであり、重負荷放電特性と保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池を得ることができ、また、正極／負極の反応面積を減少させることなく、正極の充填容量を大きくでき、放電容量を高めることができ、さらに、二酸化マンガンを使用することにより、電池のコストを削減できる。

### 【0 0 5 6】

また、この発明に係るアルカリ亜鉛電池によれば、正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子形状を球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

第 1 の実施の形態としてのアルカリ亜鉛電池の構成例を示す図である。

#### 【図 2】

$\beta$ -NiOOHの累積細孔容積と、放電時間及び自己放電率との関係を示す図である。

【図 3】

第 2 の実施の形態としてのアルカリ亜鉛電池の構成例を示す図である。

【図 4】

正極活物質中  $\beta$ -NiOOHの配合比 5 0 質量%の時、累積細孔容積と、放電時間及び自己放電率との関係を示す図である。

【図 5】

正極活物質中  $\beta$ -NiOOHの配合比 3 0 質量%の時、累積細孔容積と、放電時間及び自己放電率との関係を示す図である。

【図 6】

正極活物質中  $\beta$ -NiOOHの配合比 1 0 質量%の時、累積細孔容積と、放電時間及び自己放電率との関係を示す図である。

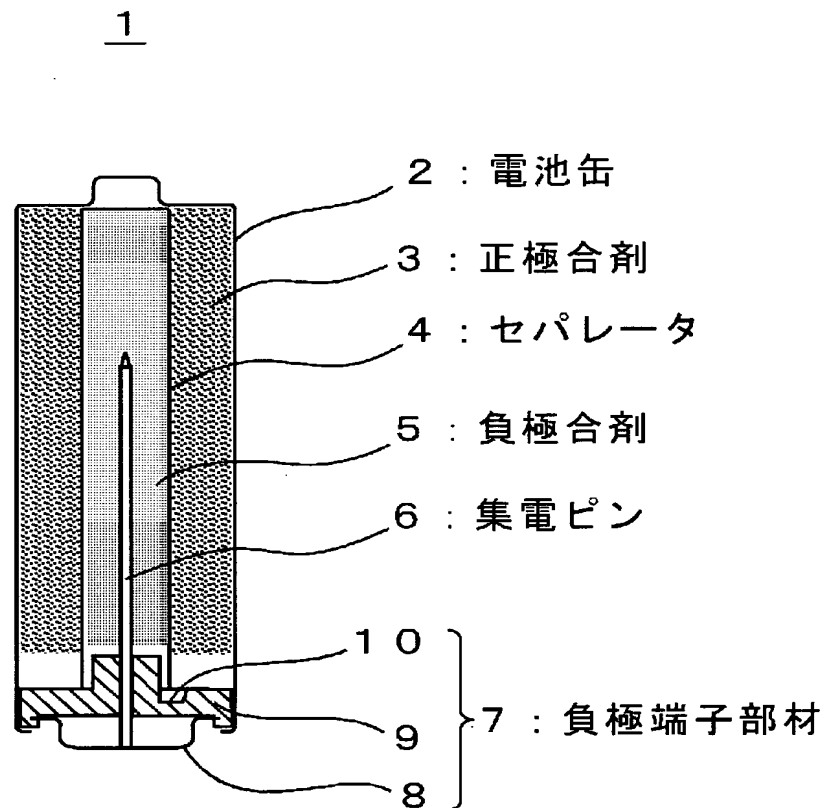
【符号の説明】

1, 1 A . . . アルカリ亜鉛電池、2 . . . 電池缶、3, 3 A . . . 正極合剤、4 . . . セパレータ、5 . . . 負極合剤、6 . . . 集電ピン、7 . . . 負極端子部材、8 . . . 負極端子板、9 . . . ガスケット、1 0 . . . 安全弁

【書類名】 図面

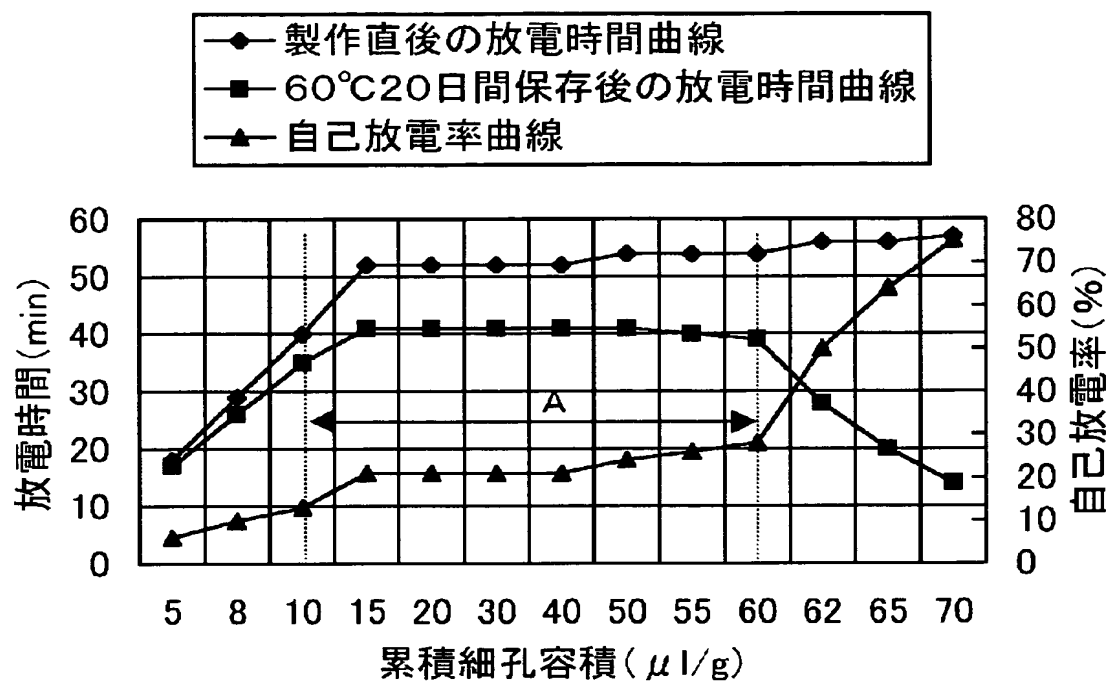
【図 1】

## 第 1 の実施の形態のアルカリ亜鉛電池



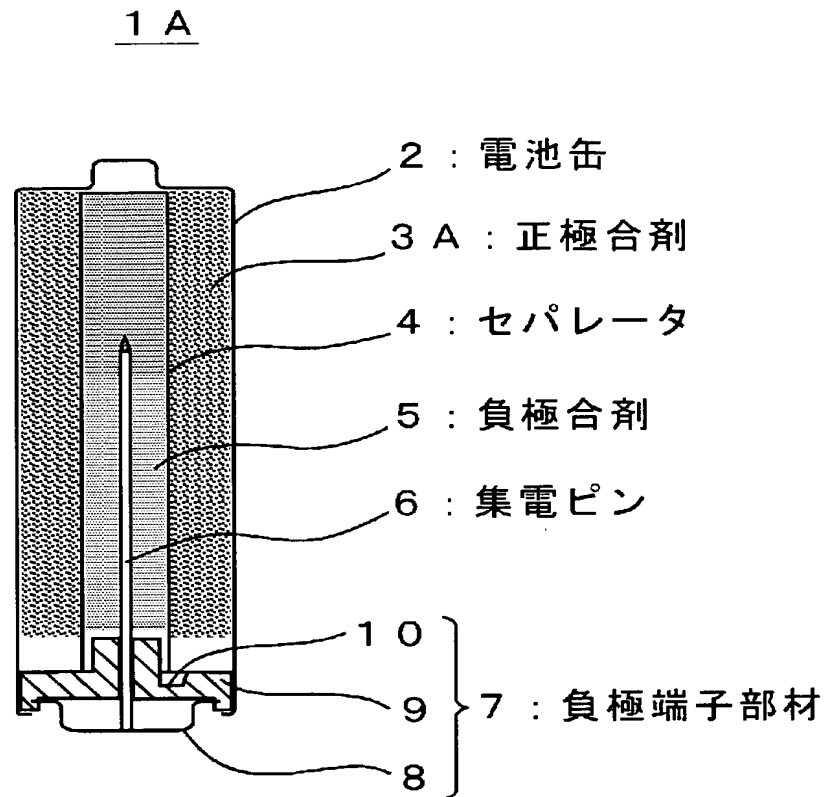
【図 2】

# $\beta$ -NiOOHの累積細孔容積と、放電時間 及び自己放電率との関係



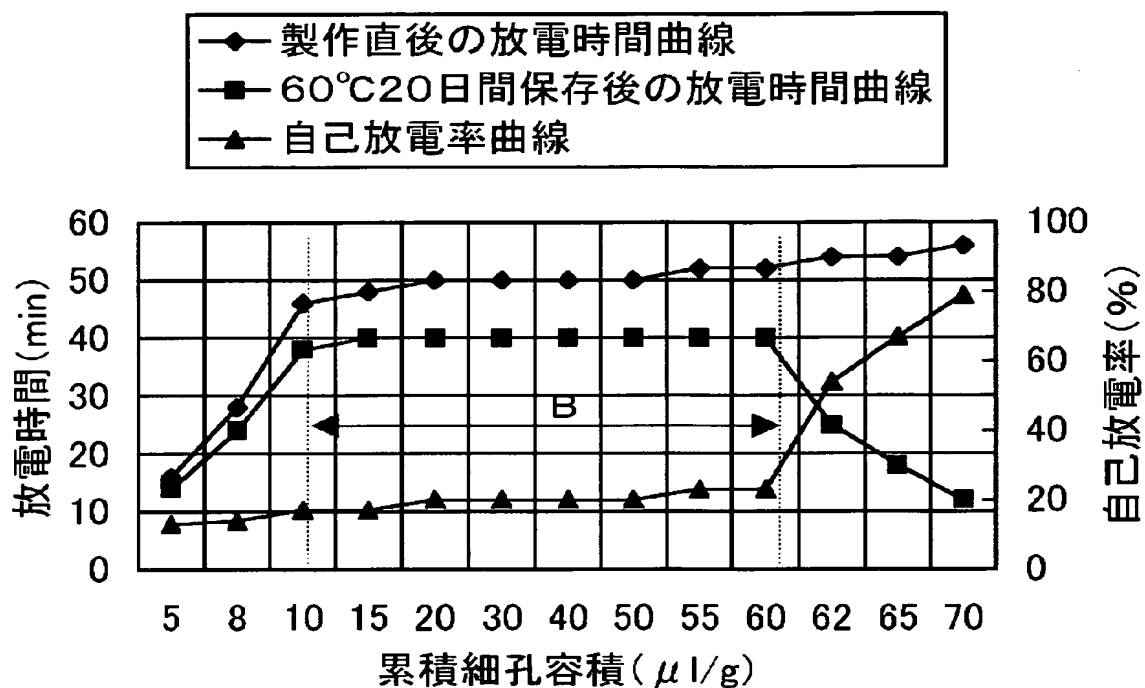
【図 3】

## 第 2 の実施の形態のアルカリ亜鉛電池



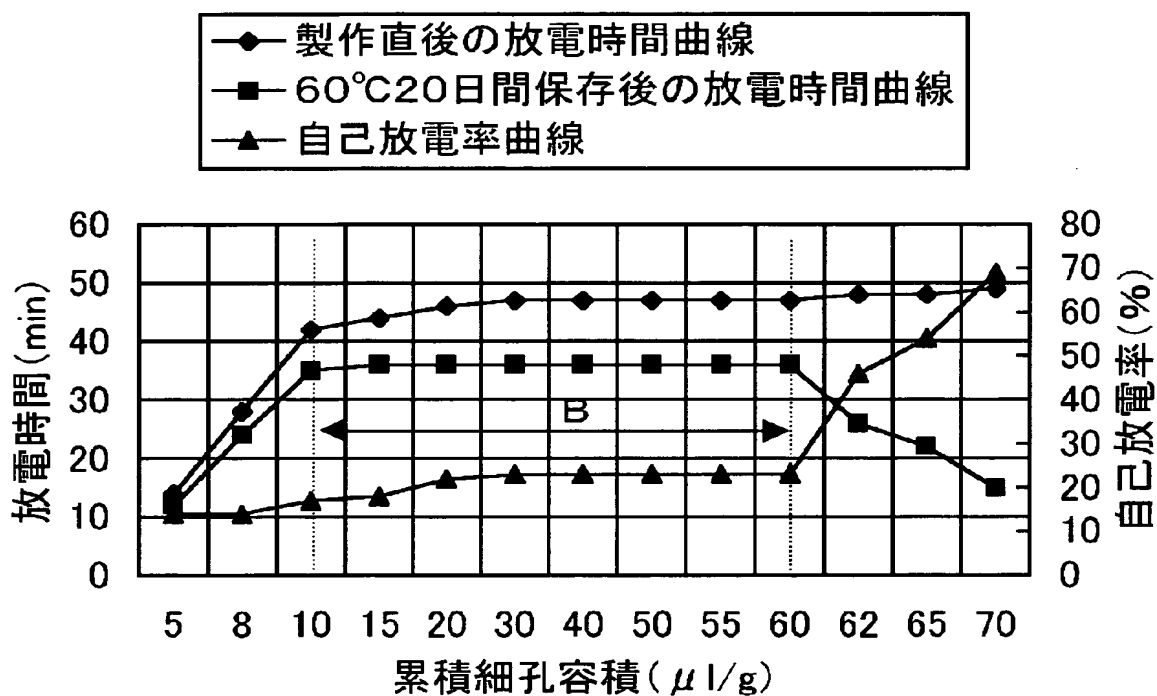
【図 4】

正極活物質中  $\beta$ -NiOOH の配合比  
50 質量% の時、累積細孔容積と、  
放電時間及び自己放電率との関係



【図 5】

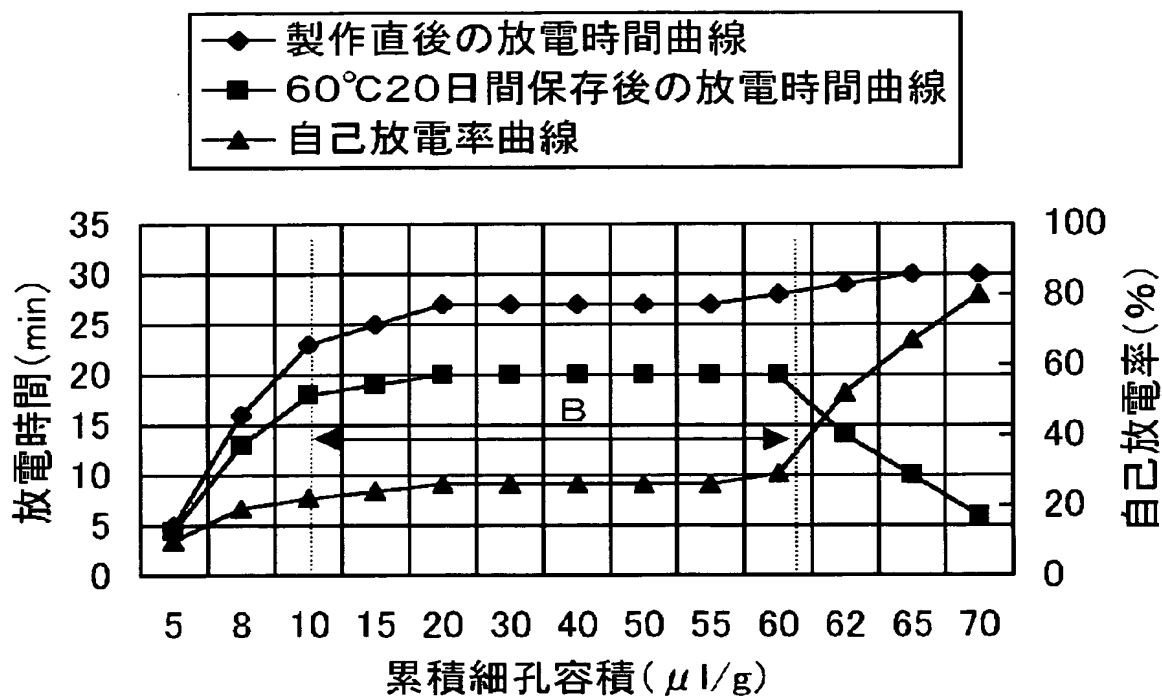
正極活物質中  $\beta$ -NiOOH の配合比  
30 質量 % の時、累積細孔容積と、  
放電時間及び自己放電率との関係





【図 6】

正極活物質中  $\beta$ -NiOOH の配合比  
10 質量 % の時、累積細孔容積と、  
放電時間及び自己放電率との関係



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 重負荷放電特性と保存特性の双方に優れたアルカリ亜鉛電池を提供する

。

【解決手段】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含有する正極合剤 3、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤 5、電解液としてアルカリ性水溶液を用いるアルカリ亜鉛電池 1 において、正極合剤 3 は、ベータ型オキシ水酸化ニッケル、黒鉛粉、水酸化カリウム水溶液を重量比で所定の割合で混合したものである。そのベータ型オキシ水酸化ニッケルは、化学酸化により製作され、粒子の形状が球状であり、その粒子の細孔直径  $0.5 \mu\text{m}$  以下の累積細孔容積が  $10 \sim 60 \mu\text{l/g}$  の範囲とされる。これにより、重負荷放電特性と保存特性の双方に優れたアルカリ亜鉛電池が得られる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 1 - 3 1 9 8 5 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 1 8 5 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号
氏 名	ソニー株式会社